

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-528874

(P2002-528874A)

(43)公表日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマート(参考)
H 0 1 M 10/48	3 0 1	H 0 1 M 10/48	3 0 1 2 F 0 5 6
G 0 1 K 7/22		G 0 1 K 7/22	N 5 E 0 3 4
H 0 1 C 7/02		H 0 1 C 7/02	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 3 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2000-578823(P2000-578823)
(86)(22)出願日 平成11年10月27日(1999.10.27)
(85)翻訳文提出日 平成13年5月1日(2001.5.1)
(86)国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 5 3 5 1
(87)国際公開番号 W O 0 0 / 2 5 3 2 5
(87)国際公開日 平成12年5月4日(2000.5.4)
(31)優先権主張番号 0 9 / 1 8 2 , 5 9 0
(32)優先日 平成10年10月28日(1998.10.28)
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 J P , US

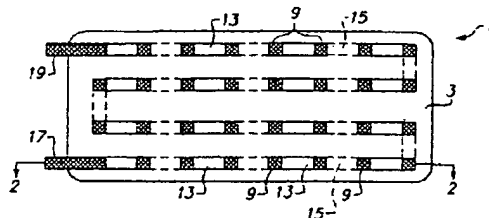
(71)出願人 タイコ・エレクトロニクス・コーポレイション
Tyco Electronics Corporation
アメリカ合衆国17057-3163 ペンシルベニア州 ミドルタウン、フリング・ミル・ロード2901番
(72)発明者 ジャスティン・エヌ・チャン
アメリカ合衆国94611カリフォルニア州ビードモント、セント・ジェイムズ・プレイス50番
(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分散式センサー

(57)【要約】

層状基材(35)における変化を検知するための層状センサである。センサは、第1の表面(5)及び反対側の第2の表面(7)を有する層状シート(3)を有しており、導電性ポリマー組成物によって形成されていて、温度依存性抵抗挙動、好ましくはPTC挙動を示す。複数の検知エレメント(12)は、センサ上で電気的に接続されており、好ましくは直列に接続されている。各検知エレメントは、第1の電極及び第2の電極を有する電極対として形成されている。第1及び第2の電極(9、11)は、層状シートの同じ表面に存在するか、又は、シートの反対側の表面に存在してよい。2つの電気リード(17、19)検知エレメントを回路に接続するために存在しており、検知エレメントが高温にさらされるか、圧力の変化にさらされるか、又は溶媒にさらされるかした場合に、生じる抵抗の変化を検知するために用いることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状基材における変化を検知するための層状センサであって、
20℃にて抵抗 R_T を有し、

(1) 層状シートであって、(a) 第1の表面及び反対側の第2の表面を有し、
(b)(i) 温度依存挙動を示し、(ii) スイッチング温度 T_s を有する導電性
ポリマー組成物を含んでなる層状シート；

(2) 複数の検知エレメントであって、(a) 個々のエレメントは第1の電極
及び第2の電極を有する一組の電極対を有し、電極どうしは互いに隔てられて、
それぞれ層状シートに接触しており、(b) 抵抗ネットワークに電氣的に接続さ
れ、検知エレメントの少なくとも一部は直列に接続されている複数の検知エレメ
ント；並びに

(3) 各検知エレメントを回路に接続する2つの電気リード
を有してなる層状センサ。

【請求項2】 第1の電極は第1の表面に取り付けられており、第2の電極
は第2の表面に取り付けられている請求項1記載の層状センサ。

【請求項3】 第1の電極及び第2の電極はいずれも第1の表面に取り付け
られている請求項1記載の層状センサ。

【請求項4】 導電性ポリマーはPTC挙動を示す請求項1記載の層状セン
サ。

【請求項5】 層状シートはたかだか1.0mm(0.040インチ)の厚み
を有する請求項1記載の層状センサ。

【請求項6】 導電性ポリマー組成物はたかだか $10\Omega\text{-cm}$ の抵抗率を有
する請求項1記載の層状センサ。

【請求項7】 検知エレメントの全体が直列に接続されている請求項1記載
の層状センサ。

【請求項8】 少なくとも1つの検知エレメントが T_s よりも高い温度にさ
らされた場合に、センサの抵抗は少なくとも $1.1R_T$ 、又は少なくとも $1.3R_T$
である請求項1記載の層状センサ。

【請求項9】 センサは、基材の1つの表面の少なくとも75%を被覆し、

基材に直接的に接触するように配される請求項1記載の層状センサ。

【請求項10】 基材は層状電池エレメントであって、好ましくはリチウムイオンポリマー電池エレメントである請求項1記載の層状センサ。

【請求項11】 温度変化を検知する請求項1記載の層状センサ。

【請求項12】 第1の電極の全表面積は、第1の表面の全表面積の少なくとも10%であって、第1の表面の全表面積のたかだか70%である請求項1記載の層状センサ。

【請求項13】 少なくとも2つの群の検知エレメントを有してなり、好ましくは各群は検知エレメントのラインを有する請求項1記載の層状センサ。

【請求項14】 リチウムイオンポリマー電池であって、

(A) 絶縁材料によって包囲され、(1) 第1及び第2の電池電極、(2) アノード、(3) セパレータ、(4) カソード、及び(5) 電解質を有する電池エレメントを有する層状電池エレメント；並びに

(B) 絶縁材料に直接的に接触して配され、絶縁材料の1つの層状表面の少なくとも75%を被覆し、20℃にて抵抗 R_T を有しており、

(1)(a) 第1の表面及び反対側の第2の表面を有し、(b) PTC挙動を示す導電性ポリマー組成物を含んでなる層状シート；

(2)(a) 個々のエレメントは第1の電極及び第2の電極を有する一組の電極対を有し、電極どうしはそれぞれ層状シートに接触して層状シートによって互いに隔てられており、(b) 抵抗ネットワークに電氣的に接続され、検知エレメントの少なくとも一部は直列に接続されている、複数の検知エレメント；並びに

(3) 各検知エレメントを回路に接続する2つの電気リードを有する層状温度センサを有してなるリチウムイオンポリマー電池。

【請求項15】 (A) 20℃にて抵抗 R_T を有しており、

(1)(a) 第1の表面及び反対側の第2の表面を有し、並びに(b)(i) 温度依存挙動を示し、(ii) スイッチング温度 T_s を有する導電性ポリマー組成物を含んでなる層状シート；

(2)(a) 個々のエレメントは第1の電極及び第2の電極を有する一組の電

極対を有し、電極どうしはそれぞれ層状シートに接触して層状シートによって互いに隔てられており、(b)抵抗ネットワークに電氣的に接続され、検知エレメントの少なくとも一部は直列に接続されている複数の検知エレメント；並びに

(3) 各検知エレメントを回路に接続する2つの電気リードを有してなる、層状基材における変化を検知するための層状センサ；並びに

(B) 電気リードに電氣的に接続され、センサの変化を検知する検知装置を有してなる電気回路。

【請求項16】 検知装置は、センサの抵抗の変化を検知する請求項15記載の回路。

【請求項17】 (C) 温度の変化を検出するために、及び過電流保護デバイスとして作用するセンサに電氣的に接続される電源を更に有してなる請求項15記載の回路。

【請求項18】 請求項16記載の回路であって、

(1) センサは、少なくとも2つの検知エレメントの群からなるアレイを有し、並びに

(2) 検知装置は、ホットスポットの位置を与えるようにアレイの検知エレメントの群をモニターする回路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の属する技術分野

本発明は、温度センサを含むセンサに関する。

【0002】

発明の関連する技術

多くの電気部品及び他の物品は、高温にさらされた場合に、損傷を受ける。従って、部品がそのような温度にさらされた場合に、そのことを検出（又は検知）し得ることが重要であることがしばしばある。種々の検知技術、例えば、特定の温度にさらされた場合に色に変化するというサーミクロミック（thermochromic）材料がこの用途に提案されている。そのような技術は、色の変化を検知するために、物品が目に見えることが必要であるという要求を受ける。従って、物品が包まれているような場合には有効ではない。高温によって生じる電気的変化を識別するように設計されている種々の電気的検知装置もこれまでに提案されている。そのような検知装置は、表面全体の平均に依存するので、物品の特定の部分が高温にさらされたかどうかを測定することはできない。さらに、基材が平坦でない場合であっても、基材と直接的な接触を保持できるセンサが望まれている。そのようなセンサは、広い面積にわたって2次元の検知（sensing）を行うことができ、エッジの部分で曲げられて3次元の検知を行うこともできる、十分な可撓性を有するものである。

【0003】

正温度係数の抵抗効果（PTC）を示す導電性ポリマー組成物は、よく知られている。そのような組成物は、ポリマー成分を含んでおり、その中に粒状導電性充填剤が分散されている。低い温度では、組成物は比較的低い抵抗を示す。しかし、組成物が高温にさらされると、例えば高電流状態のために、組成物の抵抗は数桁の大きさで増大し又は「スイッチ（switch）」する。PTC組成物において低抵抗から高抵抗への遷移状態が生じるこのような温度がスイッチング温度 T_s である。 T_s は、組成物から調製されたエレメントの抵抗を、温度の関数として対数目盛にてプロットし、傾きがシャープな変化を示す曲線のいずれかの部分に

存在する、実質的に直線的な部分の延長における交点として規定される。同様に、抵抗の負温度係数（NTC）を示す組成物は、抵抗が高い値から低い値へ変化する領域に、スイッチング温度 T_s を示す。

【0004】

PTC導電性ポリマーを含むセンサを過温度(overtemperature)状態を検知するために用いることは、知られている。例えば、1998年4月7日出願された日本国特許出願第10-95019号(K.K.Raychem)は、電池における過温度を検知するために用いることができる長尺状の温度センサを開示しており、その開示内容は参照することによって本願明細書に包含するものとする。過熱(overheat)する電池は損傷を受けやすく、更に、その周囲のパッケージ及びそれと接触している部品に損傷を与え得る。過熱は、例えば二次電池、即ち再充電可能な電池についての外部の環境の状態によることもあるが、そのような過熱は過剰な充電の結果としても生じ得る。過熱は電池内部の部品に損傷を与え、ガスを発生させ、極端な状況では電池を破裂させることもあり得る。例えば、ニッケル金属水素化物電池の場合、水素の発生を防止するため、100℃以下の温度を保持することが望ましい。従って、損傷が起こり得る前に、過熱されている電池を識別することが重要である。日本国特許出願第10-95019号では、複数の電池にセンサが取り付けられている。PTC導電性ポリマーからなる長いテープであって、間隔をおいて設けられている検知部品(sensing component)及び接続部品(connecting component)を有するテープ状のものが個々の電池のセルに接触している。検知部品は、センサの抵抗が個々の検知部品の抵抗の総和となるように、電氣的に直列に接続されている。センサは、検知部品が電池の外側表面と接触し、好ましくは各電池は異なる検知部品と接触するように配される。電池が通常の低温状態にある場合には、センサの抵抗は低い状態にある。しかしながら、1つの電池が T_s を越える温度へ過熱すると、電池に接続されている検知部品の抵抗が増大し、従って、センサ全体の抵抗が増大して、少なくとも1つの電池が過熱されたことが示される。

【0005】

日本国特許出願第10-95019号において採用されている方法は、電池全

体が、PTC導電性ポリマー組成物がスイッチするのに十分な温度へ加熱されることを必要とする。このことは、電池の内部に、電池の小さな領域に損傷を与えるのに十分であるが、電池全体を過熱させるのに十分ではない、比較的小さなホットスポット(hot spot)が存在する場合に、そのようなホットスポットが検出されないことを意味する。リチウムイオンポリマー電池などの多くの電池はシートが積層された構造を有しており、その中でアノードとカソードとはセパレータによって隔てられており、更に電解質を含んでいる。実際には、積層されたシートは筒状に巻かれて、電池を形成する外側ケース(can)の中に入れられている。例えば、筒の中央部におけるホットスポットは、アノード、カソード又はセパレータが均等でないために、溶媒系の電解質に損傷をもたらし得る。従って、電池全体の温度だけでなく、電池の中の個々のスポットの温度を検知することができるセンサが望まれている。

もう1つの用途では、筒状に巻かれるのではなく、薄い平らな構成で用いられるリチウムイオンポリマー電池を、ラップトップ型コンピュータのスクリーンの背部に位置させて、温度変化を検知することができる。この用途には、スクリーンの1つの部分に適用されるポイントセンサとしての検知エレメント(sensing element)のアレイを有することが必要とされるが、スクリーン上における他の位置への変化は反映しなくてよい。

【0006】

基材上の個々のスポットを検知することは、電池以外の物品にとっても重要である。個々の部品、例えばプリント回路基板上の個々のエレメントがセンサと接触できるように、検知エレメントのパターンを特定の形状に構成することができるようなセンサが望ましい。そのようなセンサは、1つのスポットにおける温度が表面全体を示すのではなく、検知している部分を示すことが必要とされるような場合に用いることができる。更に、広い領域にわたって、2次元的にホットスポットを検知するのに用いることができるセンサが望まれている。複数の検知エレメント及び導電性ポリマー組成物を有する積層シートを有する層状センサは、一定の又は不規則な構造の基材に接触するのに十分な可撓性を有しており、広い範囲にわたる温度変化を検知することができるということを見出した。更に、セ

ンサは、圧力又は液体にさらされたことによって生じる抵抗の変化を検知するために用いることもできる。従って、第1の要旨において、本発明は、層状基材における変化、例えば温度変化を検知するための層状センサであって、20℃にて抵抗 R_T を有し、

(1) 層状シートであって、(a) 第1の表面及び反対側の第2の表面を有し、(b)(i) 温度依存挙動を示し、(ii) スイッチング温度 T_s を有する導電性ポリマー組成物を含んでなる層状シート；

(2) 複数の検知エレメントであって、(a) 個々のエレメントは第1の電極及び第2の電極を有する一組の電極対を有し、電極どうしはそれぞれ層状シートに接触して層状シートによって互いに隔てられており、(b) 抵抗ネットワーク(resistive network) に電氣的に接続され、検知エレメントの少なくとも一部は直列に接続されている複数の検知エレメント；並びに

(3) 各検知エレメントを回路に接続する2つの電気リードを有してなる層状センサを提供する。

【0007】

もう1つの要旨において、本発明は、

(A) 絶縁材料によって包囲され、(1) 第1及び第2の電池電極、(2) アノード、(3) セパレータ、(4) カソード、及び(5) 電解質を有する電池エレメント；並びに

(B) 絶縁材料に直接的に接触して配され、絶縁材料の1つの層状表面の少なくとも75%を被覆する、本発明の第1の要旨に係る層状温度センサを有してなるリチウムイオンポリマー電池を提供する。

3つ目の要旨において、本発明は、

(A) 本発明の第1の要旨に係る層状センサ；並びに

(B) 電気リードに電氣的に接続され、センサの変化を検知する検知装置を有してなる電気回路を提供する。

【0008】

本発明のセンサは、導電性ポリマー組成物を含んでなる層状シートを有しており、その導電性ポリマー組成物は温度依存性抵抗挙動を示す。組成物はPTC挙

動を示すことが好ましいが、用途によっては、NTC挙動、即ち温度上昇に伴って高抵抗から低抵抗へと変化する挙動を示す組成物を用いることもできる。導電性ポリマー組成物は、ポリマー成分、及びその中に分散される粒状導電性フィラーを含んでいる。ポリマー成分は1種又はそれ以上のポリマーを含んでおり、その1種はフィラーを含まない状態で、示差走査熱分析 (differential scanning calorimetry) によって測定して、少なくとも10%結晶化度を有する結晶性ポリマーであることが好ましい。好適な結晶性ポリマーには、1種又はそれ以上のオレフィン、特にポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン；少なくとも1種のオレフィン及びそれと共重合可能な少なくとも1種のモノマーのコポリマー、例えばエチレン/アクリル酸、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/酢酸ビニル、及びエチレン/ブチルアクリレートコポリマー；溶融成形可能なフルオロポリマー、例えばポリビニリデンフルオリド (PVDF) 及びエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー (ETFE、ターポリマーを含む)；並びにそのようなポリマーの2種又はそれ以上のものの配合物が含まれる。用途によっては、特定の物理的又は熱的特性、例えば可撓性又は最高露出温度 (maximum exposure temperature) を達成するため、1種の結晶性ポリマーを他の種類のポリマー、例えばエラストマー又は無定形熱可塑性ポリマーに配合することが望ましい場合もある。ポリマー成分は組成物の体積全体を基準として、40~90体積%、好ましくは45~80体積%、特に50~75体積%を占めるのが一般的である。

【0009】

ポリマー成分中に分散される粒状導電性フィラーは、カーボンブラック、グラファイト、金属、金属酸化物、導電性被覆ガラス若しくはセラミックビーズ、粒状充填剤導電性ポリマー、又はこれらの組合せのいずれかの好適な物質であってよい。フィラーは、粉末、ビーズ、フレーク若しくはファイバーの形態又はその他の好適な形態であってよい。必要とされる導電性フィラーの量は、必要とされる組成物の抵抗率及び導電性フィラー重合体の抵抗率に基づく。多くの組成物の場合、導電性フィラーは、組成物の体積全体を基準として、10~60体積%、好ましくは20~55体積%、特に25~50体積%を占める。

【0010】

導電性ポリマー組成物は、追加の成分、例えば酸化防止剤、不活性フィラー、非導電性フィラー、照射線架橋剤（しばしば、プロラド(prorads)又は架橋エンハンサー(crosslinking enhancers)と称される。例えばトリアリルイソシアヌレートなど）、安定剤、分散剤、カップリング剤、酸捕集剤（例えば、 CaCO_3 ）、又は他の成分を含むこともできる。これらの成分は、多くとも組成物全体の20体積%を占めることが一般的である。

【0011】

層状シートに用いられる組成物は正温度係数挙動（PTC (positive temperature coefficient)）を示すこと、即ち、比較的狭い温度範囲にて、温度に伴って抵抗率のシャープな上昇を示すことが好ましい。この用途において、「PTC」という用語は、少なくとも 2.5 の R_{14} 値及び／又は少なくとも 10 の R_{100} 値を有する組成物を意味しており、組成物が少なくとも 6 の R_{30} 値を有することが好ましく、ここで、 R_{14} 値は 14°C 範囲での最後と最初との抵抗率の比であり、 R_{100} 値は 100°C 範囲での最後と最初との抵抗率の比であり、 R_{30} 値は 30°C 範囲での最後と最初との抵抗率の比である。一般に、本発明のデバイスにおいて用いる組成物は、抵抗率においてそれらの最小値よりもはるかに大きな上昇を示す。 20°C から $(T_m + 5^\circ\text{C})$ の範囲にわたる少なくとも1つの温度にて、少なくとも 10^1 、好ましくは 10^2 、特に 10^3 、とりわけ 10^4 のPTC偏差（PTC anomaly）を有すること、即ち、 $\log[(T_m + 5^\circ\text{C})]$ における抵抗/ 20°C における抵抗の値が少なくとも 1.0 、好ましくは少なくとも 2.0 、特に少なくとも 3.0 、とりわけ少なくとも 4.0 であることが好ましい。ここで、 T_m は示差走査熱分析（DSC）トレースの吸熱のピークにて測定した場合のポリマー成分の溶融温度（melting temperature）である。例えば、ポリマーの混合物の場合のように、1を越える数のピークが存在する場合には、 T_m は最も高いピークの温度として規定される。

【0012】

PTC挙動を示す好適な導電性ポリマー組成物は、米国特許第4,237,441号（van Konynenburgら）、同第4,545,926号（Foutsら）、同第4,724,417号（Auら）、同第4,774,024号（Deepら）、同第4,935,

156号(van Konynenburgら)、同第5,049,850号(Evansら)、同第5,250,228号(Baigrieら)、同第5,378,407号(Chandlerら)、同第5,451,919号(Chuら)、同第5,582,770号(Chuら)、及び同第5,747,147号(Wartenbergら)、並びに同時継続中であって本願と同様に譲渡された米国特許出願第08/798,887号(Tothら、1997年2月10日付け出願、この出願に対応する国際出願は、1996年9月26日付けの国際公開WO97/29711号により公開されている。)などに開示されている。これらの各特許及び出願の開示内容は、参照することによって本明細書に包含するものとする。

【0013】

層状シートは、第1の表面と反対側の第2の表面を有している。シートは種々の厚さとすることができ、センサが可撓性を有することが望まれる多くの用途については、シートは比較的薄く、例えばたかだか1.0mm(0.040インチ)、好ましくはたかだか0.76mm(0.030インチ)、特にたかだか0.51mm(0.020インチ)、例えば0.08~0.25mm(0.003~0.010インチ)の厚さであることが好ましい。シートは固体の層であることが好ましいが、基材に対する取り付け機構を収容するため、又は可撓性を向上させ又は基材へ取り付けるため、スリット又は開口部を有することもできる。シートは、例えば照射線又は化学的手段によって架橋されていてよい。シートは単一の導電性ポリマー組成物を用いて形成することもできるし、或いは異なる熱的又は電気的性能を付与するために、シートの異なる部分に異なる種類の導電性ポリマー組成物を用いることもできる。

【0014】

層状シートへは複数の検知エレメントが取り付けられる。好ましい態様における各検知エレメントは一組の電極対を有しており、第1の電極はシートの第1の表面へ取り付けられており、第2の電極はシートの第2の表面へ取り付けられている。この態様では、シートの厚みの中を電流が流れることになる。電極は、導電性材料、例えば金属箔、導電性インク、又はメッキ若しくは他の手段によって適用される金属層を有している。シートの表面へ電極を取り付けることは、例え

ばシートに金属箔若しくは導電性インクを直接的に接触させること等の直接的手段、又は例えば接着剤若しくは接続層(tie layer)等を介して金属層を適用すること等の間接的手段のいずれによって行うこともできる。もう1つの態様では、電流が第1の表面と平行に流れるように、第1の電極及び第2の電極を第1の表面に配することもできる。第1の電極と第2の電極とは、一般に、互いに物理的に(例えば、空間的に)離れている。

【0015】

検知エレメントは抵抗ネットワークに電氣的に接続されており、抵抗ネットワークにおける検知エレメントの少なくとも一部は電氣的に直列に接続されている。第1の接続部品(connecting component)は2つの第1の電極を接続し、第2の接続部品は2つの第2の電極を接続することが好ましい。第1及び第2の電極がシートの反対側の表面に配されており、2つの第1の電極の間において、2つの電極の対向する表面に第2の接続部品が配されていることによって、2つの第2の電極の片方は、接続されている2つの第1の電極の片方とオーバーラップしている。態様によっては、センサは、整列している検知エレメントの群を複数、例えば少なくとも2つ有することもできる。そのような整列したアレイにおいては、各群の中の各検知エレメントは直列に接続されているが、各群は他の群の一部又は全体と電氣的に接続されていない。そのような群はラインの形態又はその他の種々のパターンの形態であってよいし、また、群は例えばグリッドの形態に配列されていてもよいし、平行に接続されていてもよい。各群は、少なくとも2つの検知エレメントを有しているが、通常はそれより数が多い。例えばセンサが種々の領域において種々の配置密度で検知エレメントを有することを意図する場合、例えば、基材の特定の領域がその他の領域よりもオーバーヒートする傾向が大きく、いくつかの領域においてより高い精度が望まれる場合には、この構成は特に有用である。さらに、この構成によって、センサは多重化モードにて使用することができるようになる。このプロセスでは、検知エレメントの異なる群、例えばラインの抵抗は、例えばラインごとにX方向及びY方向の両方向へライン毎に走査されたり、各走査毎の抵抗値がその直前の走査の抵抗値と比較されたりする。ホット・スポット(hot spot)を確認し、その位置を特定するために、数学的

アルゴリズムを用いることができる。

【0016】

抵抗ネットワークは、他の回路要素、例えば、キャパシタ、ダイオード、スイッチ及び固定抵抗等の部品を含むこともできる。そのような部品は、特定の条件、例えば最大感度、空間的精度、最適時間応答、及び最も低い電力消費などを達成すべく、電氣的応答性を調整するために用いることができる。

【0017】

検知エレメントのライン又は群が1つだけのセンサについては、第1の電極の表面積の総和は、第1の表面の表面積の総和の少なくとも10%であり、好ましくは少なくとも20%であって、並びに、第1の表面の表面積の総和のせいぜい80%、好ましくはせいぜい70%であることが好ましい。

【0018】

検知エレメントを回路に接続するのに好適な2つの電気リードも存在する。回路は、抵抗変化を検知するための検知装置を有していてもよいし、又は常套の部品、例えば電源又は負荷抵抗を有していてもよい。これらのリードは、電極と同様の材料の、シート上の金属パッドの形態であってもよいし、ワイヤ模式的に他の導電性エレメントであってもよい。

【0019】

第1及び第2の電極、並びに第1及び第2の接続部品は同じ材料からなることが好ましい。電極及び接続部品として特に好ましいものは、シートに積層することができる、電着金属箔、例えばニッケル箔、銅箔又はニッケル-銅箔などである。電極、接続部品又は電気リードとなることを意図しない領域には、その一部又は全体から金属を除去するために、常套の写真平版プロセスを用いることもできる。ある種の金属は、熱放散のため又は補強エレメントとして、センサのあちこちの領域に残される。そのような金属は、検知エレメントへ電氣的に接続されない。別法では、電極及び接続部品をスクリーン印刷によって適用することができる。

【0020】

各検知エレメントの形状は、センサ上で同じであっても異なってもよいが

、個々の検知エレメントにおいて第1及び第2の電極の形状が同様のものであることが好ましい。それらの形状に応じて、検知エレメントは、20℃にて、同じ又は異なる抵抗を有することができる。1つの検知エレメントがトリップし、高抵抗状態に至る場合に、センサ全体の抵抗が十分な感度でもってこの変化を反映するように、20℃における回路 R_T の直列抵抗は十分に低いことが好ましいので、検知エレメントの抵抗は十分に低いこと（例えば、検知エレメントが十分に大きいこと）が重要である。過熱状態、圧力変化、又は溶媒への暴露を示すのに必要とされる抵抗変化の程度は、使用するセンサ装置の種類の関数である。検知エレメントの大部分の又は検知エレメントの全体が直列に接続されている好ましい態様において、少なくとも1つの検知エレメントが T_0 よりも高い温度にさらされる場合に、センサの抵抗が少なくとも $1.1 R_T$ 、好ましくは少なくとも $1.3 R_T$ 、特に少なくとも $1.5 R_T$ であることが好ましい。センサの感度は検知エレメントの数及び抵抗の関数であるので、並びに抵抗がより大きく変化することは、検知エレメントがトリップする場合のセンサ抵抗における総変化がより大きいことを意味するので、一般により高いPTC偏差を有する組成物が好ましい。例えば、100個の検知エレメントを有するセンサにおいて、個々の抵抗が 1Ω であれば、 R_T は100オームになる。1つの検知エレメントの抵抗が1桁 (one decade) 増大し、例えば 10Ω へ増大すると、センサ抵抗は 109Ω 、従って $1.09 R_T$ になる。1つの検知エレメントの抵抗が2桁増大し、例えば 100Ω へ増大すると、センサ抵抗は 199Ω 、従って $1.99 R_T$ になる。1つの検知エレメントの抵抗が3桁増大し、例えば 1000Ω へ増大すると、センサ抵抗は 1099Ω 、従って $1.1 R_T$ になる。

【0021】

本発明のセンサは、種々の種類の基材における温度変化を検知するために用いることができるが、層状基材、例えば電池、ホット・プレート、ヒーティング・パッド、電気モータケース、又はプリント回路基板等における変化を検知するために特に有用である。層状の構造及び可撓性を有するために、本発明のセンサは基材に物理的に直接的に接触することができる。センサは基材の一部のみを被覆してもよいが、センサが基材の実質的な部分を被覆する場合、従ってセンサが基

材の1つの表面の少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%、特に少なくとも75%を被覆する場合に特に有用である。

【0022】

本発明のセンサは、特定の環境下で、基材上の受動素子として機能することが主として意図されているが、センサの抵抗が十分に低い場合には、センサの中を電流が流れることが可能であって、温度変化を検知するため、及び過電流保護デバイスとして機能するために用いることができる。この用途のために、センサは電源、及び、負荷抵抗を提供する他の電気部品と回路において直列に接続され、検知エレメントはセンサに対して独立した検知回路にて接続される。この用途のために、センサ抵抗が低くなるように、検知エレメントの寸法は比較的大きくすることが好ましい。検知エレメントの実際の寸法は、最大回路抵抗の関数とすることができる。これは、システムにおける最大電圧降下、及び、必要とされる保持電流、従って電流の最大量によって決められることが多く、デバイスは回路としてトリップすることなく電流を流れさせることができる。

【0023】

一般に、センサの抵抗はできるだけ低いことが好ましい。このことは、センサが実際に回路の一部であって、過電流保護デバイス及び温度検知デバイスとして同時に機能する場合に、特に望ましい。このような状況では、測定すべき回路と比べて、センサの抵抗が低いことが重要である。従って、層状シートの組成物の20℃における抵抗は、例えば100Ω-cm以下、好ましくは20Ω-cm以下、特に10Ω-cm以下、中でも5Ω-cm以下と低いことが好ましい。

【0024】

本発明のセンサは、基材が層状形態の電池エレメント、特にリチウムイオンポリマー電池エレメントである場合に特に有用である。センサは、リチウムイオンポリマー電池エレメントについて一般的に行われているように、円筒の形態に巻くことができるような十分な可撓性を有しており、電池エレメントの種々の部位において生じ、抵抗の変化をもたらす温度又はその他の変化を検知することができる。

【0025】

本発明のセンサは、抵抗の変化を検知する用途に好適であるが、抵抗の変化率を検知するために用いることもできる。

他の用途では、検知エレメントの抵抗が圧力に伴って変化する場合に、圧力変化を検知するために本発明のセンサを用いることもできる。溶媒にさらされた場合に膨潤し（その結果として抵抗が変化する）ように導電性ポリマー組成物を選択する場合には、本発明のセンサは溶媒の存在を検知するために用いることもできる。

【0026】

本発明を図面によって説明するが、図1は本発明のセンサの模式的な平面図であり、図2は図1の線2-2についての断面を示している。センサ1は、導電性ポリマー組成物によって形成されている層状シート3を有しており、第1の表面5及び第2の表面7を有している。第1の表面5には第1の電極9が取り付けられている。2つの第1の電極9は、接続部品13によって電気的に接続されている。第2の表面7へは第2の電極11が取り付けられている。2つの第2の電極11は、接続部品15によって電気的に接続されている。検知エレメント12は電極対によって形成されており、電極対は、1つの第1の電極9と、これとは反対側にある第2の電極11とからなる。第1の電気リード17及び第2の電気リード19は第1の表面5に設けられており、検知用電子機器回路又は電源へ接続する手段を提供している。すべての検知エレメントは直列に接続されているため、センサ全体の抵抗を測定するためには一対の電気リード17、19のみが必要とされる。

【0027】

図3及び4はそれぞれ、以下に記載する実施例1及び2のセンサの模式的平面図である。

図5は、実施例2に用いる電気回路を示している。この回路センサ1は、電源21及び負荷抵抗23と電気的に直列に接続されている。検知用電子機器回路(detection electronics)25は、センサの抵抗の変化を検知することができ、独立した検知回路にてセンサ1と接続されている。

図6は、多数のセンサライン29が存在する本発明のもう1つのセンサの模式

的平面図を示している。各ラインは第1及び第2の電気リード17、19を有しており、各ラインを個々に測定することができ、並びにホット・スポットの位置又は変化が検知された部位についての測定を行うことができる。

【0028】

図7は、本発明におけるもう1種のセンサの模式的平面図を示しており、ホット・スポット又は変化が検知された部位の測定をより正確に行うことができるように、複数のセンサラインが存在して、検知エレメントはマトリックス化されている。第3及び第4の電気リード31、33が存在して、例えば多重化用途について追加的な抵抗測定を行うことができるようになっている。

図8は、基材35、例えば電池の上に位置する本発明のセンサ1の断面図を示している。第1及び第2の電極9、11は、層状シート3の第1の表面5側の同じ表面に取り付けられている。第2の電極11は、接続部品13によってもう1つの第1の電極9に電氣的に直列に接続されている。検知エレメント12は第1の電極9とこれに隣接する電極11とから構成されており、電極9と電極11とは層状シート3の導電性ポリマーによって隔てられている。

【0029】

以下の実施例によって本発明を説明する。

実施例1

エチレン／n-ブチルアクリレートコポリマー (Enathene (登録商標) 705-009、約105℃の溶融温度及び約0.922 g/ccの密度を有する、Quantum Chemicalから入手できる) 40重量%、高密度ポリエチレン (Petrothene (登録商標) LB832、約135℃の溶融温度及び約0.954 g/ccの密度を有する、Quantum Chemicalから入手できる) 10重量%、及びカーボンブラック (Raven 430、1.8の密度を有する、Columbian Chemicalsから入手できる) 50重量%の混合物を含んでなる導電性ポリマー組成物を混合して、0.13 mm (0.005 インチ) の厚みを有するシートを形成し、0.043 mm (0.0013 インチ) の厚みを有する電着ニッケル銅箔の両側に積層した。積層体を10 Mradで照射した後、米国特許第5,864,281号 (Zhangら) に開示されているのと同様の種類の写真平版及びエッチングプロセスに付した。尚、米国特許第5,8

64,281号 (Zhangら) の内容は、参照することによって本明細書に包含するものとする。積層体を清浄化し、フォトリソストを用いて、金属箔の検知エレメント及び電氣的接続（例えば、接続部品）を形成すべき領域にマスクを形成した。箔の残りの領域は露出する状態として、それらの領域における金属箔をエッチングした。その後、マスクを除去した。エッチングした積層体は 51×76 mm (2×3 インチ) の寸法のピースに分割したが、各ピースは図3に示すような構成を有していた。このセンサに、それぞれ約4 mm (0.18 インチ) 角で、約 0.1Ω の抵抗を有する52個の検知エレメントを、電氣的に直列に接続して等間隔に分布した。検知エレメントは、センサの各層状表面の約28%を被覆した。エレメントのエッジ部における金属領域は、電気リードとして使用するために好適であった。組成物の抵抗率は約 $0.5 \sim 1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、上述のようにして測定した組成物のスイッチング温度 T_s は約 93°C であった。

【0030】

20°C におけるセンサの抵抗は 4.1Ω であった。外部の熱源としてヒートガンを用いて、種々の数の検知エレメントに適用した。熱画像カメラ (thermal imaging camera) を用いてセンサの温度をモニターし、最高温度及びセンサの抵抗を記録した。結果を表Iに示す。

【表1】

(表I)

加熱されたエレメントの数	最高温度 ($^\circ\text{C}$)	抵抗 (Ω)
0	20	4.1
1	70	8.0
2	100	8.8
~20	85	20
~40	100	111

【0031】

実施例1と同様の組成物及び手順を用いて、図4に示す構成のセンサを形成し

た。センサは $51 \times 76 \text{ mm}$ (2×3 インチ) の寸法を有しており、直列に接続される、それぞれ $10 \times 30 \text{ mm}$ (0.4×1.2 インチ) の寸法を有する6個の検知エレメントを有していた。検知エレメントは、センサの各層状表面の約48%を被覆していた。20℃において、各センサは約 0.007Ω の抵抗を有しており、センサの抵抗は 0.042Ω であった。

センサは、図5に示すように、回路内で、電源と、18ボルトの電圧が印加される場合に、センサを通して流れる電流を5 Aに制限する負荷抵抗とに直列に接続されていた。このような状態で、熱画像カメラによってセンサ上で検知された最高温度は33℃であり、センサはトリップしなかった。ヒートガンを用いて1つの検知エレメントに熱を加え、検知エレメントを少なくとも95℃へ温度及び抵抗を上昇させた。さらに、検知エレメントの温度を上昇させることによって影響を受けたセンサの熱的ディレーティング (derating) によって、センサは5 Aの電流を流し続けることが防止され、センサはトリップした。検知エレメントからヒートガンを取り除いて、検知エレメントを95℃にて、及びセンサをトリップした状態で放置した。センサから電源を切り離すと、センサは冷され、リセットされた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明のセンサの平面図を模式的に示したものである。

【図2】 図2は、図1の線2-2についての断面図である。

【図3】 図3は、本発明のセンサの平面図を模式的に示したものである。

【図4】 図4は、本発明のセンサの平面図を模式的に示したものである。

【図5】 図5は、本発明のセンサを含む電気回路を模式的に示したものである。

【図6】 図6は、本発明の別の態様のセンサについての平面図を模式的に示したものである。

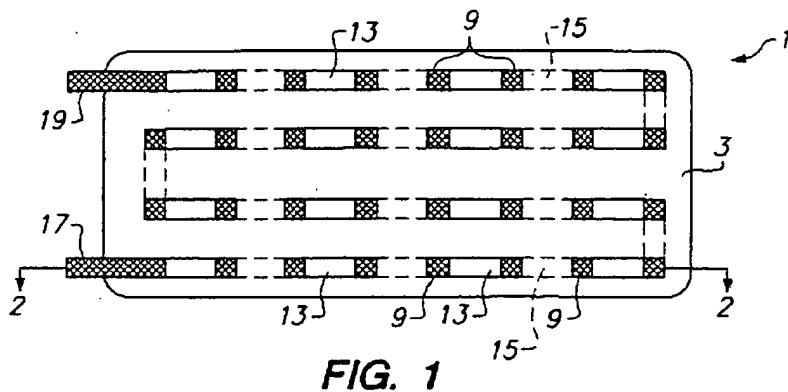
【図7】 図7は、本発明の更に別の態様のセンサについての平面図を模式的に示したものである。

【図8】 図8は、本発明の更に別の態様のセンサについての断面図を模式的に示したものである。

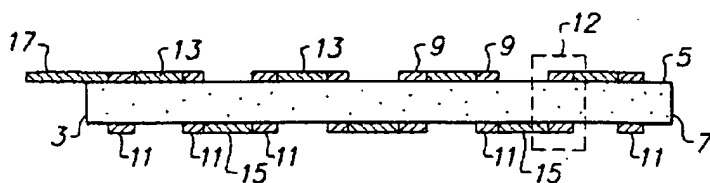
【符号の説明】

1…センサ、 2…線、 3…層状シート、 5、7…表面、 9
 、11…電極、 12…検知エレメント、 13、15…接続部品、 17、1
 9…電気リード、 21…電源、 23…負荷抵抗、 25…検知用電子機器回
 路、 29…センサライン、 31、33…電気リード、 35…基材、 R_T
 …抵抗、 T_S …スイッチング温度。

【図1】



【図2】



【図3】

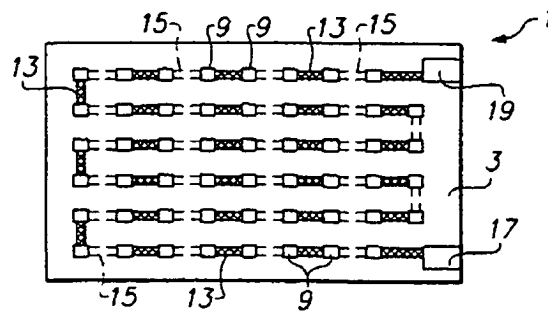


FIG. 3

【図4】

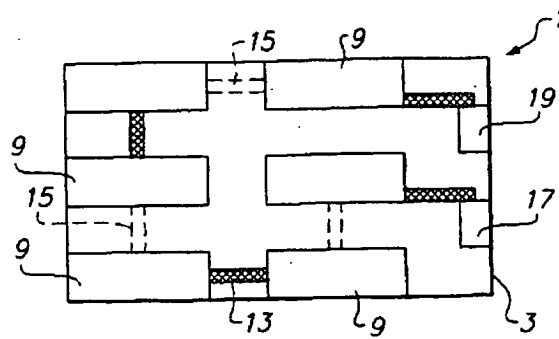


FIG. 4

【図5】

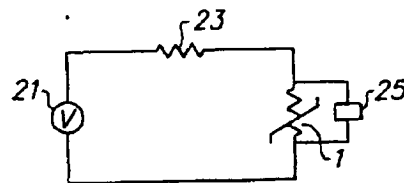


FIG. 5

【図6】

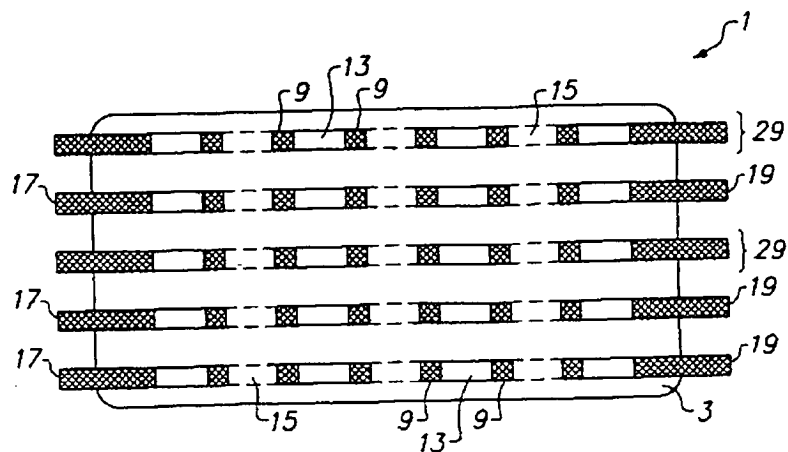


FIG. 6

【図7】

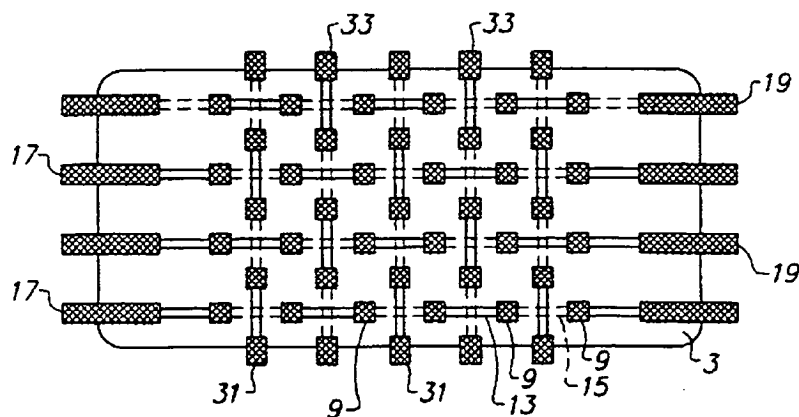


FIG. 7

【図8】

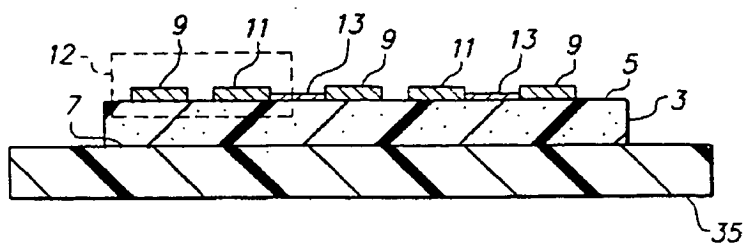


FIG. 8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info. National Application No. PCT/US 99/25351		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01C7/02 G01K3/14 G01K7/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01C G01K H01H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 220 296 A (DOWTY ELECTRONIC COMPONENTS) 4 January 1990 (1990-01-04) the whole document	1, 17
A	US 5 166 658 A (FANG SHOU-MEAN ET AL) 24 November 1992 (1992-11-24) column 6, line 25 -column 7, line 3 column 10, line 55 -column 12, line 42; figure 8	1, 5, 6, 9, 17
A	EP 0 064 334 A (ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK) 10 November 1982 (1982-11-10) the whole document	13
A	US 3 668 373 A (LAING NIKOLAUS) 6 June 1972 (1972-06-06) abstract; figures	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 February 2000		Date of mailing of the international search report 11/02/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Palantian 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 eport, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ramboer, P

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International Application No. PCT/US 99/25351
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 158 366 A (NAGAI NOBUYUKI ET AL) 27 October 1992 (1992-10-27) abstract; figures -----	1,7,13, 15,16,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 99/25351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2220296 A	04-01-1990	NONE	
US 5166658 A	24-11-1992	US 4907340 A	13-03-1990
		AT 145512 T	15-12-1996
		AU 2791089 A	18-04-1989
		CA 1333410 A	06-12-1994
		DE 3855679 D	02-01-1997
		DE 3855679 T	19-06-1997
		EP 0390807 A	10-10-1990
		HK 1006773 A	12-03-1999
		JP 11150003 A	02-06-1999
		JP 3500470 T	31-01-1991
		WO 8903162 A	06-04-1989
EP 0064334 A	10-11-1982	JP 1507672 C	26-07-1989
		JP 58001292 A	06-01-1983
		JP 63056599 B	08-11-1988
		US 4488269 A	11-12-1984
US 3668373 A	06-06-1972	AT 309851 B	15-07-1973
		DE 2046935 A	13-05-1971
US 5158366 A	27-10-1992	JP 3002636 A	09-01-1991
		JP 3002637 A	09-01-1991
		JP 2007956 C	11-01-1996
		JP 3021834 A	30-01-1991
		JP 7043283 B	15-05-1995
		AU 616845 B	07-11-1991
		AU 5610590 A	06-12-1990
		JP 3075494 A	29-03-1991

フロントページの続き

(72)発明者 ジェイムズ・トス
アメリカ合衆国94070カリフォルニア州サ
ン・カルロス、クレストビュー・コート
107番

(72)発明者 ウィリアム・シー・ビードリング
アメリカ合衆国95148カリフォルニア州サ
ンノゼ、マーテン・アベニュー3174番

F ターム(参考) 2F056 QF10 TZ01
5E034 AA09 AC10 D801
5H029 AJ12 BJ27 HJ07 HJ20
5H030 AA06 FF22 FF64 FF68